

QUELQUES COMBINAISONS

DES

ACIDES CHLORANILIQUE ET BROMANILIQUE

AVEC LES HYDRAZINES

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le janvier 1900

PAR

A. DESCOMPS

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

ANCIEN CHEF DES TRAVAUX DE CHIMIE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE
(Diplôme supérieur)



MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

ÉDITEURS DU NOUVEAU MONTPELLIER MÉDICAL

1900

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. )	DIRECTEUR.	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. )		{ <i>Hist. natur. des médicaments et Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. )		
JADIN (A. )	, chargé de cours....	<i>Chimie générale.</i>
FONZES-DIACON (A. )	, ch. du c.	{ <i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. PLANCHON, agrégé.....	<i>Organograph. et mat. méd.</i>
JADIN, agrégé.....	<i>Pharmacie galénique.</i>
IMBERT, agrégé.....	<i>Chimie minérale.</i>
FONZES-DIACON, agrégé.....	<i>Analyse qualitative.</i>
BELUGOU, chargé du cours.....	<i>Minéralogie et Hydrolog.</i>
GAUCHER, chargé du cours.....	<i>Botanique cryptogamique.</i>

AGRÉGÉS

MM. PLANCHON (A. )
JADIN (A. )
IMBERT (A. )
FONZES-DIACON (A. )

Secrétaire : H. GOT (I. P. )

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MONSIEUR HENRI IMBERT

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DES RECHERCHES CHIMIQUES

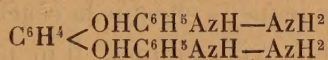
A. DESCOMPS.

QUELQUES COMBINAISONS
DES
ACIDES CHLORANILIQUE ET BROMANILIQUE
AVEC LES HYDRAZINES

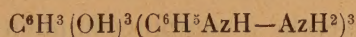
INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont étudié l'action de l'hydrazine et de la phénylhydrazine sur les phénols et quelques-uns de leurs dérivés.

Bøyer et Kochendoerfer¹, en faisant réagir dans l'alcool absolu la phénylhydrazine sur la résorcine d'une part et sur la phloroglucine d'autre part, ont obtenu les combinaisons suivantes :



et :

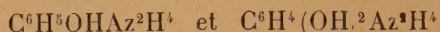


Plus tard, Curtius et Thun², étudiant l'action de l'hydrazine sur le phénol ordinaire et sur l'hydroquinone, préparèrent

¹ Berichte, tom. XXII, pag. 2189.

² J. f. prak. Ch. Nouvelle suite, tom. XLIV, pag. 190.

deux corps auxquels ils ont attribué les formules respectives suivantes :



En France, A. Seyewetz¹, reprenant d'une façon plus complète les expériences de Böyer et de Kochendoerfer, a étudié la façon dont se comportait la phénylhydrazine vis-à-vis des phénols, mono di et triatomiques. Il a constaté que les mono-phénols (phénol ordinaire, crésylols, naphthols) ne se combinent pas avec la phénylhydrazine.

Les diphénoles, au contraire, se combinent très facilement, et non seulement l'auteur précédent obtint la combinaison découverte par Böyer et Kochendoerfer, mais il prépara encore un composé avec l'hydroquinone répondant toujours à la formule générale, c'est-à-dire deux molécules de phénylhydrazine pour une de diphénoles. Je dois ajouter que Seyewetz n'obtenait pas ces corps dans les mêmes conditions que les auteurs allemands. En effet, tandis que ces derniers opéraient dans l'alcool absolu, le premier opérait en solution aqueuse en présence d'un peu d'acide acétique. Ce détail, minime en apparence, mérite d'être noté, car on verra, dans la suite de ce travail, des combinaisons bien différentes au point de vue physique, prendre naissance suivant le milieu dans lequel s'effectue la réaction.

Quant aux phénols triatomiques, il ne paraît pas possible d'en obtenir des combinaisons bien définies, et c'est en vain que Seyewetz a cherché à combiner la phénylhydrazine avec le pyrogallol. Je dois cependant ajouter que la phloroglucine donne avec la plus grande facilité une combinaison phénylhydrazinique.

¹ C. R., tom. CXIII, pag. 264.

Restait à étudier l'action des hydrazines sur les phénols à fonctions mixtes. Dans ce groupe, je me contenterai de signaler les composés cristallisés résultant de l'action de la phénylhydrazine sur l'ortho et le paranitrophénol. Ces dernières combinaisons ont été étudiées par Merz et Riz¹ et par A. Barr².

Comme on le voit, le sujet était loin d'être épuisé, et, bien que Seyewetz ait voulu résumer toute la question, il importe de remarquer que cet auteur n'a pu tirer des conclusions générales sur le mode d'action de la phénylhydrazine sur les phénols. La question reste donc ouverte, car il est intéressant d'étudier non pas seulement l'action de la phénylhydrazine, mais bien l'action des *hydrazines* sur les phénols, *et dans ce dernier cas*, il sera peut-être permis de tirer des conclusions définitives.

Faire agir l'hydrazine de Curtius d'abord, puis les diverses hydrazines primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires successivement sur les phénols et leurs dérivés, telle est, il me semble, la façon logique qui permettra sans doute d'établir les conclusions qui ont échappé aux auteurs précédents.

Je n'ai pas la prétention de vouloir, dans ce modeste travail, dire le dernier mot sur ce sujet, mais j'espère que les quelques combinaisons que j'ai préparées et que je présente aujourd'hui jetteront un jour nouveau sur la question.

L'étude de ces corps constituera un travail que je diviserai en deux parties :

Dans la première, après avoir très brièvement indiqué la constitution des acides chloro et bromanilique, j'étudie l'action de l'hydrazine de Curtius sur ces deux acides.

¹ Berichte, tom. XIX, pag. 1754.

² Berichte, tom. XX, pag. 1497.

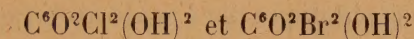
Dans la seconde, après l'étude de l'action de la phénylhydrazine sur ces paradioxyquinones dihalogénées, je rapproche dans une courte discussion les produits que j'ai préparés de ceux déjà découverts.

Mais, avant d'entrer dans le vif du sujet, je dois m'acquitter d'une dette de reconnaissance envers M. Henri Imbert, qui m'a inspiré ce sujet, et dont la constante et bienveillante sollicitude m'a accompagné pendant toute la durée de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

CONSTITUTION DES ACIDES CHLORANILIQUE ET BROMANILIQUE

Ces acides répondent à la formule brute :



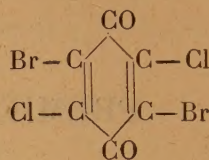
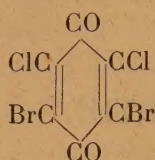
Ils se forment très facilement par l'action des alcalis sur le chloranile ou tétrachloroquinone et le bromanile ou tétrabromoquinone ; il ne peut donc y avoir d'hésitation sur la position des oxygènes quinoniques. Il n'en est pas de même pour les positions relatives des halogènes et des oxhydriles.

Néanmoins cette question paraît résolue aujourd'hui. Il convient en effet de rapprocher de ces acides l'acide nitranilique obtenu par Hantzsch¹, en traitant par l'acide azotique l'acide dioxyquinone-téréphtalique et de plus l'acide chlorobromanilique indiqué par Lœvy². Ce dernier a préparé l'acide chlorobromanilique, ou plus exactement son sel de potassium en partant soit de la métadichlorodibromoquinone, soit de la paradichlorodibromoquinone. Les expressions de méta et de para sont celles employées par les auteurs allemands eux-mêmes, et désignent la position relative dans la molécule de

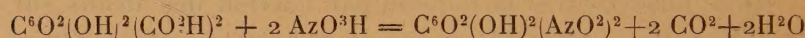
¹ *Berichte*, tom. XIX, pag. 2398.

² *Berichte*, tom. XVIII, pag. 2366.

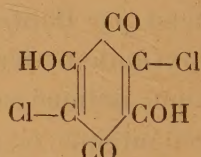
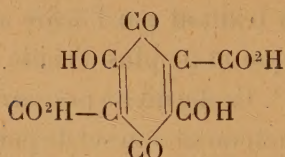
deux halogènes identiques. Par suite, ces deux corps sont représentés respectivement par les schémas :



On conçoit dès lors que, si on les traite par la potasse, ils puissent fournir un même acide chlorobromanilique ayant les deux halogènes restants, en position ortho l'un par rapport à l'autre. Mais ces faits sont en contradiction avec ceux qui ont été observés par Hantzsch. Celui-ci a traité l'acide dioxyquinone-téréphtalique par l'acide azotique et il a obtenu la réaction :

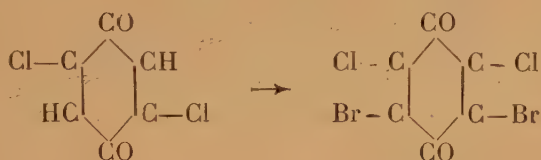


Il est évident qu'ici les deux radicaux NO^2 se sont substitués aux carboxyles qui occupent la position para dans cet acide téréphtalique et se trouvent, par suite, eux-mêmes dans cette position, d'où il résulte que les 2 OH restants dans la molécule sont aussi en para.



Les relations entre les acides nitranylques, chloro et bromanylques étant très étroites, Hantzsch avait pensé que dans ces derniers les halogènes étaient aussi en para. Mais, en traitant le sel de l'acide dioxyquinoneparadicarbonique par de l'acide bromhydrique concentré, le même auteur a obtenu de l'acide bromanylque. Ce n'est donc plus par simple

analogie avec l'acide nitranilique que la constitution de l'acide bromanilique est établie, mais bien par la substitution du brome aux 2 CO²H en position para. Il n'en reste pas moins une contradiction entre les conclusions des deux auteurs, contradiction qui n'a pas échappé à Hantzsch et dont il donne avec Schniter¹ l'explication suivante. Ou bien l'acide chlorobromanilique de Lœvy est un mélange équimoléculaire d'acide chloranilique et d'acide bromanilique, ou bien la para-dichlorodibromoquinone est en réalité identique à la méta-dichlorodibromoquinone par suite d'une transposition moléculaire se produisant pendant la préparation. Elle est obtenue, en effet, en bromant la paradichloroquinone. Dans cette action il n'y aurait pas simplement substitution du brome à l'hydrogène, mais encore déplacement d'un atome de chlore par un atome de brome comme l'indiquent les formules :



L'acide chlorobromanilique résultant de l'action de la potasse sur ce corps aura donc ses deux halogènes et par suite ses 2 OH en position para, et l'on conçoit dès lors qu'en bromant la para ou la méta-dichloroquinone on arrive à un même et unique acide chlorobromanilique. Il paraît donc bien démontré que dans ces acides deux radicaux identiques sont en position para.

Les acides chloranilique et bromanilique en particulier sont donc des *paradioxy paradihalogénoquinones*.

¹ *Berichte*, tom. XX pag. 2279.

Pour obtenir ces acides, je me suis adressé au chloranile et au bromanile. Ces corps finement pulvérisés mis respectivement en suspension dans l'eau à l'ébullition et traités par de la potasse ou de la soude communiquent au liquide une coloration rouge brun. La liqueur filtrée abandonne par refroidissement de très beaux cristaux d'un rouge brun de chloranilate ou bromanilate alcalin. Ces sels, redissous dans l'eau bouillante et traités par l'acide chlorhydrique, abandonnent les acides sous forme de fines aiguilles rouge orangé.

COMBINAISONS DE L'HYDRAZINE DE CURTIUS AVEC LES ACIDES CHLORANILIQUE ET BROMANILIQUE

1° *Hydrazine et acide chloranilique.* — La combinaison s'opère avec la plus grande facilité. On dissout 2^{gr},45 (1 mol.) d'acide chloranilique dans 250 centim. cubes d'alcool à 80° et on filtre la solution sur 0^{gr},64 (2 mol.) d'hydrazine ¹, qu'on a eu soin de diluer dans 10 centim. cubes du même alcool. Il se forme aussitôt un précipité volumineux rouge ocreux, qui au microscope se présente cristallisé en fines aiguilles. Ce composé, purifié par des lavages successifs avec de l'alcool à 80° et desséché dans le vide, a donné les résultats suivants à l'analyse :

DOSAGE DE L'AZOTE.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,259
Volume de l'azote recueilli.....	46 ^{cc} ,2
Pression atmosphérique.....	761 ^{mm}
Température.....	20°
Azote trouvé.....	0 ^{gr} ,05375
Azote pour cent.....	20 ^{gr} ,74

¹ Je me suis servi pour ces préparations de la solution aqueuse d'hydrazine qu'on trouve dans le commerce.

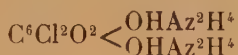
DOSAGE DU CHLORE.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,431
Chlorure d'argent trouvé.....	0 ^{gr} ,442
Soit chlore pour cent	25 ^{gr} ,40

alors que la théorie exige :

Az, 20,51 et Cl, 26 %

pour la formule :



2° *Hydrazine et acide bromanilique.* — On opère d'une façon tout à fait analogue à celle qui a permis d'obtenir la combinaison précédente.

Le précipité qui prend naissance est moins volumineux, d'un beau rouge brique clair et mieux cristallisé. Purifié par plusieurs lavages à l'alcool et desséché dans le vide, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

DOSAGE DE L'AZOTE.

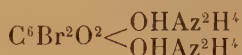
Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,381
Volume d'azote recueilli.....	50 ^{cc}
Pression atmosphérique.....	760 ^{mm} ,8
Température.....	13°
Azote trouvé.....	0 ^{gr} ,05977
Azote pour cent.....	15 ^{gr} ,69

DOSAGE DU BROME.

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,354
Bromure d'argent trouvé	0 ^{gr} ,363
Soit brome pour cent.....	43 ^{gr} ,70

alors que la théorie indique :

Az = 15,46 ; Br, = 44,19 %.
pour la formule :



Ces composés sont très stables et ne se modifient pas comme le font ceux qui résultent de l'union de la phénylhydrazine et de ces mêmes acides. Quel que soit le milieu dans lequel on opère, on aura toujours le même produit, et c'est en vain que j'ai tenté d'obtenir ces deux combinaisons sous un autre état en opérant dans l'alcool absolu, l'éther anhydre ou dans un mélange éthéro-hydro-alcoolique.

Le seul fait digne de remarque et qui ne concerne que l'acide bromanilique est le suivant :

La combinaison se présente en cristaux d'autant plus nets et d'autant plus gros qu'on opère en solution plus étendue et en liqueur plus aqueuse ; aussi convient-il d'effectuer la combinaison dans de l'alcool à 50° pour avoir un beau produit.

Les deux composés jouissent de propriétés analogues : Peu solubles dans les divers solvants, ils se décomposent sous l'influence de la chaleur avec une légère déflagration.

DEUXIÈME PARTIE

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES ACIDES CHLORANILIQUE ET BROMANILIQUE

Les acides chloranilique et bromanilique donnent respectivement avec la phénylhydrazine trois dérivés bien distincts.

Acide chloranilique et phénylhydrazine 1° Dérivé α . — On fait dissoudre séparément 2^{gr},45 (1 mol.) d'acide chloranilique dans 150 centim. cubes d'alcool absolu et 2^{gr},16 (2 mol.) de phénylhydrazine dans 20 centim. cubes du même liquide, et on verse la première solution dans la seconde en agitant constamment. Il se forme aussitôt un précipité très volumineux d'un gris perle à peine teinté de rouge qui sous le microscope se présente en fines aiguilles incolores. Ce précipité, desséché dans le vide après plusieurs lavages successifs à l'alcool absolu, a donné à l'analyse :

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,291
Trouvé pour C O ²	0 ^{gr} ,538
Trouvé pour H ² O	0 ^{gr} ,132
Soit carbone pour cent	50 ^{gr} ,58
Soit H pour cent	5 ^{gr} ,07

DOSAGE DE L'AZOTE

Poids de la substance	0 ^{gr} ,260
Volume de l'azote recueilli	31 ^{cc} ,5
Pression atmosphérique	759 ^{mm}
Température	21°
Azote trouvé	0 ^{gr} ,03636
Azote pour cent	13 ^{gr} ,87

DOSAGE DU CHLORE

	I	II
Poids de la substance	0 ^{gr} ,404	0 ^{gr} ,411
Trouvé chlorure d'argent	0 ^{gr} ,272	0 ^{gr} ,276
Trouvé chlore pour cent	16 ^{gr} ,63	16 ^{gr} ,61

Si nous attribuons au composé la formule :



la teneur théorique en carbone, azote et chlore sera :

C, 50,82; Az, 13,17; Cl, 16,70 %.

ce qui nous permet de conclure que 2 molécules de phénylhydrazine s'unissent à une seule d'acide chloranilique sans élimination d'aucun élément.

Ce nouveau composé, que nous désignerons par α , a donc une constitution semblable à celle des corps obtenus par Böyer, Kochendoerfer et Seyewetz ; c'est donc un phénate de phénylhydrazine.

Peu soluble dans les divers solvants, il communique à l'eau et à l'alcool aqueux une coloration violette. Soumis à l'action de la chaleur, il devient rouge vers 124-125°, il se décompose et sans doute se déshydrate sans fondre vers 126-128°.

Au point de vue de sa forme cristalline, il appartient à un

système droit (orthorhombique, quadratique ou hexagonal). Cette remarque a son importance, car nous verrons qu'il existe des isomères appartenant à un système oblique. Sec, ce composé se conserve relativement bien, mais, récemment préparé et encore humide, il ne tarde pas à prendre une coloration rouge ; je donnerai plus tard l'explication de ce phénomène.

Une des particularités les plus curieuses de ce phénate de phénylhydrazine est la suivante : si on essaie de le dissoudre dans de l'alcool aqueux, de l'alcool à 80° par exemple, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'il subit une transformation remarquable. *En effet, au bout de très peu de temps*, ce composé, de gris perle qu'il était devient d'un brun violacé intense, et, si on examine le corps au microscope, on trouve de fort beaux cristaux bruns appartenant à un système différent de celui des aiguilles incolores qui leur ont donné naissance puisque les cristaux sont maintenant formés de prismes obliques (clinorhombiques ou anorthiques). L'angle d'extinction est d'environ 16-18°.

Ce nouveau corps, que je désigne par la lettre β , a été analysé après purification, et j'ai pu constater qu'il offrait la même composition centésimale que le dérivé α . Je pouvais donc émettre l'hypothèse que je me trouvais en face d'un isomère dont l'étude fait l'objet du paragraphe suivant :

2° *Dérivé β* . — On le prépare de la façon la plus simple en opérant comme pour le dérivé α , mais en se servant d'alcool à 80° au lieu d'alcool absolu. Le précipité qui se forme tout d'abord est le dérivé α , mais il ne tarde pas à se transformer en dérivé β et cela au bout de quelques minutes seulement. Ce second corps, beaucoup plus dense que le premier, se rassem-

ble au fond du vase où on opère, sous la forme d'une masse cristalline brillante, d'un brun violet foncé.

Je me suis assuré par l'analyse que ce composé ainsi préparé était bien le même que celui qui provenait de la transformation du dérivé α dans l'alcool aqueux. Les résultats analytiques suivants n'ont, en effet, laissé subsister aucun doute :

DOSAGE DU CARBONE :

		Théorie
Poids de la substance.....	0 ^{gr} .31	
Trouvé pour CO ²	0 ^{gr} .5723	
Trouvé pour H ² O.....	0 ^{gr} .135	
Soit C p. 100.....	50.37	50.82
Soit H p. 100.....	4.85	

DOSAGE DE L'AZOTE :

Poids de la substance.....	0 ^{gr} .241	
Volume de l'azote recueilli.....	29 ^{cc}	
Pression atmosphérique.....	765 ^{mm} .2	
Température.....	25°	
Azote trouvé.....	0 ^{gr} .0332	
Azote p. 100.....	13.80	13.17

DOSAGE DU CHLORE :

Poids de la substance.....	0 ^{gr} .4035	
Chlorure d'argent trouvé.....	0 ^{gr} .271	
Soit chlore p. 100.....	16.61	16.70

Tout d'abord, on aurait pu croire que ce corps était un produit d'hydratation du dérivé α , puisqu'il prenait naissance dans de l'alcool aqueux. Le corps se décomposant à une température relativement basse, on ne peut songer à effectuer directement le dosage de l'eau ou de l'alcool de

cristallisation, mais les résultats analytiques précédents, provenant d'opérations faites avec le plus grand soin, ne permettent aucun doute à cet égard. Au reste, on verra, quand je traiterai la question des dérivés de la phénylhydrazine et de l'acide bromanilique, se produire un phénomène qui viendra à l'appui de ce que j'avance.

Ce dérivé β , soumis à l'action de la chaleur, devient gris-noir vers 102-103°. A cette température se transformerait-il en son isomère α ? Nous ne saurions l'affirmer, car à mesure qu'on le chauffe, même graduellement et avec les plus grandes précautions, il dégage une forte odeur de benzine et de phénylhydrazine, ce qui semble bien indiquer qu'il se décompose en partie; mais ce n'est guère que vers 126-128° que la décomposition est réelle et qu'il charbonne en même temps.

Ses caractères de solubilité sont à peu près les mêmes que ceux du dérivé α .

Il est bon d'ajouter qu'il paraît à la température ordinaire beaucoup plus stable que ce dernier, qui s'altère à la longue sous l'influence de l'air et de la lumière.

3° *Autre combinaison.* — On vient de voir que, pour obtenir le dérivé α , il était de toute nécessité d'opérer dans de l'alcool absolu, car la moindre trace d'eau dans ce véhicule entraîne la modification de ce composé. J'ai essayé de le préparer en employant des solutions éthérées, et je me suis tout d'abord adressé à un éther ordinaire qui à mon insu renfermait une certaine quantité d'eau et d'alcool (cet éther provenait de la distillation, dans le laboratoire même, de liquides éthéro-alcooliques). J'ai tout d'abord obtenu le produit gris perle (dérivé α), qui au sein même du liquide n'a subi aucune modification. Je l'ai recueilli sur un filtre lavé et desséché

dans le vide. Mais dans le vide lui-même s'est passé un phénomène assez remarquable. Au bout de quelques heures, la surface du produit est devenue d'un beau rouge, et au bout de vingt-quatre heures, elle était constituée par de magnifiques cristaux rouges, tandis que la partie inférieure était inaltérée et complètement grise. Je l'ai séparée mécaniquement et d'une façon aussi complète que possible. J'ai soumis à l'analyse ces deux composés.

Le produit non altéré a donné les mêmes résultats que le dérivé α , avec lequel il avait la plus grande ressemblance. On peut donc certifier l'identité de ces deux produits. Quant à celui qui s'était transformé en cristaux d'un rouge relativement clair, il ne m'a pas été possible de l'identifier avec le dérivé β . En effet, ses propriétés physiques ne sont plus les mêmes. Il est d'un rouge plus vif et beaucoup plus clair que ce dernier, et, si on l'examine au microscope, son aspect cristallin est bien différent. Au lieu de prismes obliques courts et à facettes de modifications très nettes, comme celles qu'on observe dans le dérivé β , on se trouve en présence de prismes obliques allongés très plats et très fréquemment mâclés et de couleur toute différente. Au microscope polarisant l'angle d'extinction est d'environ 35° , tandis que pour le dérivé β , cet angle n'avait que la valeur de 16 à 18° . Ces caractères physiques n'étaient pas suffisants pour affirmer que ces deux corps étaient différents; aussi, ai-je porté tous mes soins dans l'analyse de ce composé.

DOSAGE DU CARBONE :

		Théorie
Poids de la substance.....	0 ^{gr} ,299	
Trouvé pour CO ²	0 ^{gr} ,5425	
Trouvé pour H ² O.....	0 ^{gr} ,137	
Soit C p. 100.....	49,46	49,76
Soit H p. 100.....	5,11	

DOSAGE DU CHLORE :

	I	II	Théorie
Poids de la substance...	0 ^{gr} .431	0 ^{gr} .457	
Chlorure d'argent trouvé.	0 ^{gr} .281	0 ^{gr} .294	
Soit chlore p. 100.....	16 ^{gr} .12	15 ^{gr} .90	16,35

Si nous comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus pour les composés précédents, nous voyons qu'ils sont légèrement plus faibles et qu'ils concordent parfaitement avec ceux qu'exige la formule :



et qui contiennent :

C, 49,76 ; Cl, 16,35 %

Mais toutefois, je n'ose pas affirmer d'une façon absolue la présence d'une demi-molécule d'eau de cristallisation dans la constitution moléculaire de ce composé, et je suis à me demander s'il ne faudrait pas voir dans ce troisième dérivé un isomère ou un polymère des corps précédents¹. Quoi qu'il en soit, le fait était intéressant à signaler, et j'ai même pu, dans la suite de mes recherches, effectuer la transformation directe du composé α en celui-ci et suivre cette transformation au microscope. Pour cela, il suffit de mettre en contact pendant quelques minutes le dérivé α avec le mélange suivant :

Alcool absolu.....	50 centim. cub.
Eau.....	25 —
Ether anhydre.....	75 —

¹ Cependant, ce qui tendrait à faire concevoir l'idée d'un hydrate est le fait suivant : Tandis que le composé α de l'acide bromanilique ne subit qu'une transformation partielle dans l'alcool aqueux, il se transforme totalement dans le mélange hydro-éthéro-alcoolique.

Aussi, ai-je pu préparer ce corps avec la plus grande facilité, en m'adressant à des solutions d'acide chloranilique et de phénylhydrazine dans le mélange précédent. Ainsi préparé, ce corps m'a donné à l'analyse les résultats prévus, c'est-à-dire correspondant à la formule :



Chauffé, ce composé devient gris vers 92°, puis se décompose sans fondre. Il possède à peu près les mêmes caractères de solubilité que les précédents.

ACIDE BROMANILIQUE ET PHÉNYLHYDRAZINE

L'acide bromanilique donne avec la phénylhydrazine trois composés correspondants à ceux obtenus avec l'acide chloranilique et de plus paraissant isomorphes avec ces derniers.

Dérivé α.— Pour le préparer, j'ai suivi absolument la même marche que celle indiquée pour les composés précédents.

J'ai fait dissoudre dans 150 cc. d'alcool absolu 3^{gr} 34 (1 mol.) d'acide bromanilique, et j'ai filtré cette solution sur 2^{gr} 16 (2 mol.) de phénylhydrazine en dissolution dans 20cc. du même alcool.

Il s'est aussitôt formé un précipité rouge clair volumineux constitué par de fines aiguilles cristallines. Ce précipité, lavé avec soin à l'alcool absolu et desséché dans le vide, a été analysé. Seuls le brome et l'azote y ont été dosés et voici les résultats de ces dosages :

Br. 30,80 % Az 11,07 %

alors que la théorie pour la formule :



exige Br, 31 12 ; Az 10.89 %.

Ce composé, comme celui de l'acide chloranilique correspondant, est susceptible de se transformer sous l'influence de l'alcool aqueux en un dérivé isomère β cristallisé en prismes d'un brun violet intense et dont les cristaux ressemblent à s'y méprendre à ceux du dérivé β de l'acide chloranilique. Mais ici la transformation n'est seulement que partielle et n'a pu s'effectuer totalement même au bout de plusieurs jours. Je reviendrai un peu plus loin sur ce dérivé. Quant au composé α qui lui a donné naissance, il diffère peu comme propriétés des corps déjà étudiés. Il est peu soluble dans les divers solvants et se décompose facilement sous l'influence de la chaleur.

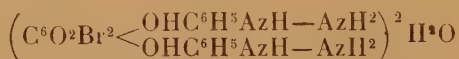
Dérivé β . — On fait dissoudre 3^{gr}35 (1 mol.) d'acide bromanilique dans 250 cc. d'alcool à 90° et on filtre sur 2^{gr},16 de phénylhydrazine en solution dans quelques centimètres cubes du même alcool.

Il se forme tout d'abord un précipité rouge clair qui n'est autre que le dérivé α en fort belles aiguilles. Puis, au bout de quelques heures, la majeure partie de ces aiguilles se transforme en un produit brun violet foncé constitué par des cristaux anisotropes fort nets, paraissant au microscope fortement colorés en jaune brun. La transformation n'est pas totale même au bout de plusieurs jours. J'ai effectué la séparation de ces deux isomères grâce à leur

différence de densité par agitation dans l'alcool et par décantation. Après lavages et dessiccation, ce corps donne à l'analyse les mêmes résultats que le dérivé α .

Continuant mes recherches, j'ai tâché d'obtenir un hydrate analogue à celui que j'avais obtenu avec le composé de l'acide chloranilique, et j'ai opéré dans des conditions absolument identiques. C'est ainsi que j'ai pu obtenir un fort beau produit d'un rouge plus vif que le composé β et se présentant au microscope sous la forme de tables rhomboïdales violettes.

L'analyse de ce produit, où le brome seul a été dosé, m'a permis de conclure à un hydrate :



Il n'est pas utile d'insister sur les propriétés physiques de ce dernier composé. Je dois cependant ajouter, avant d'entreprendre la discussion des résultats, que, s'il m'a été possible de passer du dérivé α au dérivé β et enfin à ce troisième encore hypothétique, mais qu'il faut jusqu'à présent considérer comme un hydrate, je n'ai pu en revanche, partant de ces deux derniers, remonter au composé α , ce qui eût montré suffisamment l'isomérisie de ces corps. Au reste, dans la discussion qui va suivre, j'envisagerai la possibilité d'isomères de ce genre ou de polymères.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Il me reste à indiquer les diverses interprétations qu'à mon avis on peut donner de ces phénomènes.

J'envisagerai successivement les hypothèses de polymérie et d'isomérisie, et je ferai rentrer dans ce dernier cas la discussion de l'existence possible de corps stéréoisomères ou tautomères.

Il peut se faire, en effet, que l'un des deux corps correspondant à la formule simple d'un chloranilate ou d'un bromanilate de phénylhydrazine, soit simplement un polymère de l'autre, qui en serait la forme moléculaire simple. C'est là une hypothèse parfaitement admissible, étant donnée l'insolubilité de ces divers corps dans les solvants neutres, insolubilité qui ne permet pas la détermination de leur grandeur moléculaire. La décomposition qu'ils subissent sans volatilisation appréciable sous l'influence de la chaleur ne permet pas davantage d'en prendre la densité de vapeur. Ces mesures échappant ainsi à l'expérience, on ne peut résoudre la question de polymérie avec les corps que j'ai préparés.

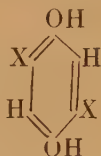
Je ne crois pas que la stéréochimie puisse davantage trancher la question. Cette isomérisie dépendrait, en effet, de la pentavalence de l'azote de la phénylhydrazine et non de l'acide chloranilique lui-même, et on est alors en droit de se demander pourquoi les diphénols tels que la résorcine ou

l'hydroquinone ne donneraient pas des isomères semblables.

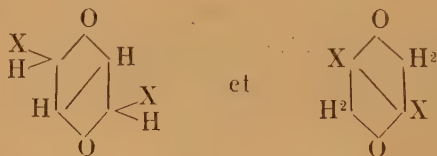
Il me reste encore à envisager le cas de la tautomérie.

Il convient de rappeler que ces phénomènes sont excessivement fréquents dans la série aromatique et tout particulièrement dans les corps offrant des fonctions cétoniques ou phénoliques.

L'emploi d'un corps à fonction quinonique donnant, dans les conditions d'expérience précédemment indiquées, un dérivé sensiblement incolore et des dérivés colorés fait songer aux corps desmotropes de Hantzsch et surtout de Lehmann. Ce dernier admet, en effet, que les corps de forme



peuvent se présenter sous les deux autres formes desmotropes suivantes :



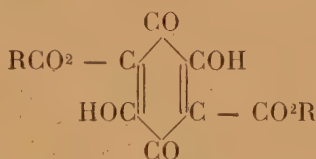
Ces deux dérivés seraient colorés tandis que le premier serait incolore.

Mais avec les corps que j'ai préparés, il n'est pas possible d'obtenir de semblables schémas sans admettre également la formation de réactions secondaires provenant de l'action réductrice de la phénylhydrazine sur la fonction cétonique. Or, les réactions s'effectuent sans dégagement gazeux, et elles sont totales, ce qui permet d'éloigner cette hypothèse.

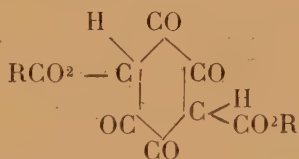
On peut heureusement faire appel à d'autres formes tautomères plus vraisemblables. Il suffit de se rappeler que la phloroglucine phénol triatomique peut, dans certains cas, agir sous les deux formes tautomères :



Cette dernière forme faisant de phloroglucine un dérivé hexaméthylénique. De même, les éthers de l'acide paradioxy-quinone-dicarbonique :



peuvent agir sous leur forme tautomère :



qui en serait aussi la forme hexaméthylénique.

Hantzsch admet aussi cette tautométrie pour les acides chloranilique et bromanilique :

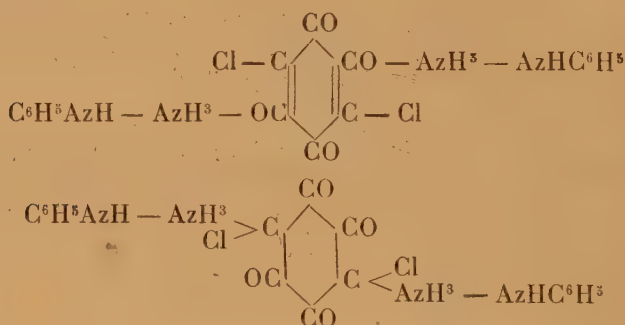


Dans l'article qu'il a publié dans le tom. XX, pag. 1303, du

Berichte, d. D. Ch. G., il cherche à établir l'existence de cette isomérisie en se basant sur ce que la paradibromodichloroquinone et la métadichlorodibromoquinone (les termes de para et de méta s'appliquent aux positions relatives des deux halogènes identiques) donnent sous l'influence de la potasse un même acide chlorobromanilique.

Mais jusqu'à présent les acides chloranilique et bromanilique ne paraissent pas avoir donné de dérivés isomères bien définis.

Il convient donc de voir si les formules tautomériques ne permettraient pas d'expliquer les isomères α et β que j'ai obtenus. Dans ce cas, les formules de constitution de ces corps deviendraient :



Il est à remarquer que la seconde forme, qui correspondrait à la forme hexaméthylénique de l'acide chloranilique, contiendrait le groupement $=\text{C} < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}$ qui ne semble pas *a priori* jouir de fonctions acides; mais le voisinage de l'oxygène cétonique et du chlore pourrait donner ainsi à la molécule les propriétés d'un corps plus électro-négatif.

On peut s'appuyer précisément sur ce fait que les dérivés tautomères à fonction cétonique donnent très généralement un dérivé coloré et un dérivé incolore. Ainsi l'éther de l'acide

dioxytéréphthalique se présenterait, d'après Hermann, sous deux formes différentes, dont l'une est colorée et l'autre incolore. De même, l'éther dioxyquinonedicarbonique cristallise dans l'alcool en prismes monosymétriques vert-jaune intense, tandis qu'il se dépose du xylol bouillant en lamelles jaunes très pâles. Il y a là évidemment des rapprochements très étroits à faire avec les corps que j'ai obtenus, qui se présentent aussi tantôt sous une forme colorée, tantôt sous une forme incolore et avec des propriétés cristallographiques différentes.

Pour ces raisons, je repousserai donc l'explication par la polymérie, pour ne retenir que celle par tautomérisation.

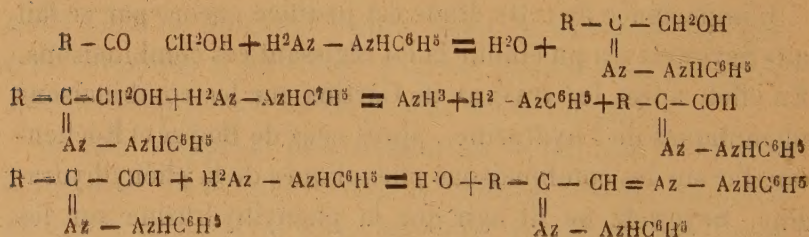
Sans insister davantage, j'estime que la question ne peut être résolue définitivement avec le petit nombre de corps que j'ai préparés.

Je viens d'émettre des idées qui n'ont que la simple valeur d'une hypothèse, mais je pense que toute hypothèse est intéressante si elle conduit même par la contradiction à un certain nombre de faits nouveaux, et celle que je viens d'émettre obligera, pour la confirmer ou la rejeter d'une façon définitive, à pousser plus avant cette étude. D'ailleurs, c'est surtout pour faire ressortir l'importance de la question qui m'occupe que je l'émetts, car les corps en eux-mêmes n'offrent pas un intérêt considérable, et seuls les phénomènes de polymérie ou d'isomérisation méritent de fixer l'attention.

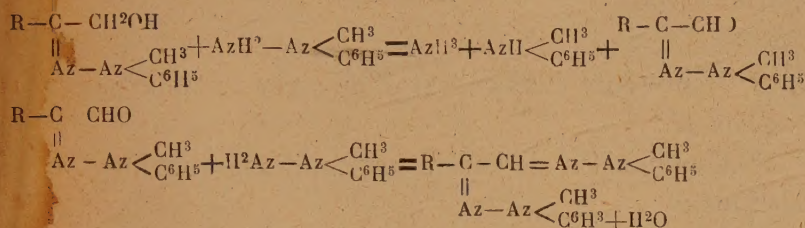
L'importance de cette étude est justifiée encore par ce fait que Seyewetz n'a pu établir la loi régissant ces combinaisons. En effet, après les travaux de Curtius sur les combinaisons phénoliques de l'hydrazine, après ceux de Bøyer et Kochenderfer sur les combinaisons phénoliques de la phénylhydrazine, Seyewetz ne fit agir que la phénylhydrazine sur les

différents phénols d'atomicité variable et de fonctions différentes. Ses recherches lui ont permis de constater : que les monophénols ne donnaient pas de combinaisons, que les diphé-
nols en donnaient avec 2 molécules de phénylhydrazine, tandis
que les triphénols ne se combinaient pas tous. La phloroglu-
cine, par exemple, s'unit à la phénylhydrazine tandis que le
pyrogallol est réfractaire à toute combinaison. Ces résultats
ne lui ont pas permis d'établir une loi.

Pour moi, l'établissement de cette loi ne devait pas surgir
de la comparaison des combinaisons de phénols d'atomicité
variable avec une même hydrazine, mais bien de la compa-
raison des diverses combinaisons formées par diverses hydra-
zines avec les phénols d'atomicité variable. Si la phénylhy-
drazine ne se combine pas avec le phénol ordinaire, nous
savons qu'il n'en est pas de même pour l'hydrazine, dont la
combinaison a été obtenue par Curtius lui-même. Il y a lieu
de se demander si cette différence ne tient pas justement à ce
que le radical $AzH-C^6H^5$ moins électro-positif que AzH^5
n'imprime pas à la molécule $AzH_2-AzH-C^6H^5$ un caractère
particulier. Ces phénomènes seraient comparables à ceux que
donnent les hydrazines primaires et secondaires disymétri-
ques avec les aldoses et les cétooses. La phénylhydrazine
(hydrazine primaire) agit sur les aldoses et cétooses en don-
nant d'abord une hydrazone puis une osazone par oxydation
de la fonction alcoolique voisine.



Or, la méthyl-phénylhydrazine disymétrique¹ $\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{O}^5 > \text{Az} - \text{AzH}^2$ semble théoriquement pouvoir agir de la même façon. Rien ne s'opposerait aux réactions :



Or, elles ne peuvent se produire. On ne peut arriver à l'osazone de la méthyl-phénylhydrazine disymétrique qu'en partant de l'osone (aldocétose) correspondante.

Ce fait montre bien l'influence que peut avoir la présence d'un radical hydrocarboné monovalent dans la molécule, et l'hypothèse que je viens d'émettre sera peut-être confirmée par l'action des hydrazines secondaires symétriques et disymétriques sur les phénols. C'est donc un champ assez vaste que j'ouvre ainsi par l'étude des quelques combinaisons que je présente aujourd'hui, et je me propose de poursuivre mes recherches dans cette voie.

¹ H. Imbert ; De l'hydrazine et ses dérivés, pag. 74 (J.-Baillièrre et Fils, Paris)

CONCLUSIONS

1° Je présente dans ce travail un certain nombre de corps nouveaux :

a) Combinaison de l'acide bromanilique avec l'hydrazine de Curtius ;

b) Combinaison de l'acide chloranilique avec l'hydrazine de Curtius ;

c) Combinaisons de l'acide chloranilique avec la phénylhydrazine : trois dérivés α , β , et un hydrate ;

d) Combinaisons de l'acide bromanilique avec la phénylhydrazine : trois dérivés α , β , et un hydrate ;

2° La discussion de la constitution de ces corps m'a permis d'envisager de nombreuses hypothèses dont je n'ai retenu que celle relative à la tautomérie ;

3° La discussion des travaux précédemment effectués dans le même sens me permet de croire que la loi régissant les combinaisons des hydrazines et des phénols ne dépend pas seulement de la nature et de l'atomicité des phénols, mais se trouve encore sous la dépendance des substitutions plus ou moins nombreuses effectuées dans la molécule de l'hydrazine de Curtius.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 9 janvier 1900.

Le Recteur,
A. BENOIST.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 9 janvier 1900
Le Directeur,
G. MASSOL.
